# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-129342

(43)Date of publication of application: 15.05.2001

(51)Int.Cl.

B01D 53/02 F25J 3/08 // B01J 20/18

(21)Application number: 2000-308584

(71)Applicant : BOC GROUP INC:THE

(22)Date of filing:

10.10.2000

(72)Inventor: DONMIN SHEN

BUELOW MARTIN

JALE SUDHAKAR R

**KUMAR RAVI** 

**HUGGAHALLI MADHUSUDHAN** 

(30)Priority

Priority number: 1999 416036

Priority date: 12.10.1999

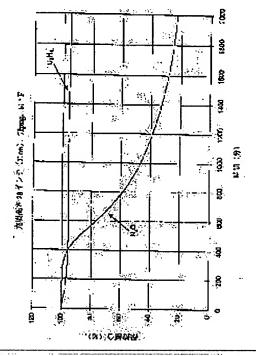
Priority country: US

# (54) THERMAL SWING ADSORPTION METHOD FOR REMOVING VERY SMALL AMOUNT OF IMPURITIES FROM AIR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To clean air before performing the separation of air by crytogenic distillation.

SOLUTION: Three adsorbent beds are used and a first bed mainly removes moisture and a second bed mainly removes CO2 and a third bed removes gaseous components like N2O and hydrocarbons discharged from the second bed. It is found out that a CaX type adsorbent removes N2O and hydrocarbons in the third bed.



# **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration] .

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2001-129342 (P2001-129342A)

(43)公開日 平成13年5月15日(2001.5.15)

(51) Int.Cl.7	識別記号	<b>F</b> I	テーマコート*(参考)
B 0 1 D 53/02		B 0 1 D 53/02	Z
F 2 5 J 3/08		F 2 5 J 3/08	
// B 0 1 J 20/18		B 0 1 J 20/18	D

#### 紫本諸母 李諸母 諸母頂の動10 ○1 (今 7 頁)

		<b>香堂</b> 朗米	木町水 町水県の数10 OL (全 7 貝)
(21)出顧番号	特願2000-308584(P2000-308584)	(71)出願人	591051184
			ザ・ピーオーシー・グループ・インコーポ
(22)出顧日	平成12年10月10日(2000.10.10)		レーテッド
			THE BOC GROUP INCOR
(31)優先権主張番号	09/416036		PORATED
(32)優先日	平成11年10月12日(1999.10.12)		アメリカ合衆国ニュージャージー州07974,
(33)優先権主張国	米国 (US)		ニュー・プロヴィデンス,マーレイ・ヒ
			ル,マウンテン・アペニュー 575
		(74)代理人	100089705
			<b>护理士 社本 一夫 (外5名)</b>

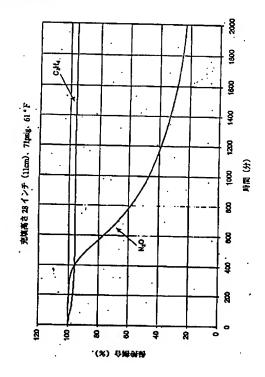
# 最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 空気から微量不純物を除去するための温度変動吸着方法

## (57)【要約】

【課題】 深冷蒸留によって空気の分離を行う前に空気を精製するための方法を提供する。

【解決手段】 この方法は三つの吸着剤の層を使用し、第一の層は主に水分を除去し、第二の層は主にCO2を除去し、そして第三の層は第二の層から排出されたN2 Oと炭化水素類のようなガス成分を除去するように構成されている。CaXタイプの吸着剤が第三の層においてN2 Oと炭化水素類を除去することが見いだされた。



#### 【特許請求の範囲】

って除去する方法であって、前記ガス流れを、ガス流れ から水分を除去する第一の吸着剤の層を連続的に通過さ せ、次いでガス流れを、NaXゼオライトを含む第二の 吸着剤の層を通過させて、それによって前記ガス流れか らCO2が除去され、次いでガス流れを、Xゼオライト を含む第三の吸着剤の層を通過させ、ここで前配第二お よび第三の吸着剤は、そのゼオライト相のSi/Al元 **索比率が0.9~1.3の範囲であり、第三の吸着剤の層** のカチオン組成物は当量基準で約0%~約100%のカ ルシウムイオンと約100%~約0%のその他のイオン を含み、前記その他のイオンは、IA族イオンと、カル シウム以外のIIA族イオンと、金以外のIB族イオン と、水銀以外のIIB族イオンと、ランタニドのイオン、 およびこれらの混合物からなる群から選択され、それに よって前記ガス流れから窒素酸化物と炭化水素類が除去 される。

1

【 請求項2 】 請求項1に記載の方法であって、前記第 一の吸着剤の層は活性アルミナである。

【調求項3】 請求項1に記載の方法であって、前記第二の吸着剤の層はナトリウムXゼオライトであり、そのゼオライト相のSi/Al元素比率が0.9~1.3の範囲である。

【 請求項4 】 請求項1に記載の方法であって、前記第二の吸着剤の層はナトリウムXゼオライトであり、そのゼオライト相のSi/Al元素比率が0.9~1.15の範囲である。

【 請求項 5 】 請求項 1 に記載の方法であって、前記第二の吸着剤の層はナトリウム低シリコン X ゼオライトで 30 あり、そのゼオライト相の S i / A 1 元素比率が 0.95 ~1.05 の範囲である。

【請求項6】 請求項1に記載の方法であって、前記第三の吸着剤の層はXゼオライトであり、そのゼオライト相のSi/Al元素比率が0.9~1.3の範囲であり、その交換可能なカチオンは当畳基準で約0%~約100%のカルシウムイオンと約100%~約0%のその他のイオンを含み、前記その他のイオンは、IA族イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、金以外のIB族イオンと、水銀以外のIIB族イオンと、ランタニドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択される。

【請求項7】 請求項1に記載の方法であって、前記第三の吸着剤の層はXゼオライトであり、そのゼオライト相のSi/Al元素比率が0.9~1.15の範囲であり、そのカチオン組成物は約60%~約100%のカルシウムイオンと約40%~約0%のカチオンを含み、前配カチオンは、IA族イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、金以外のIB族イオンと、水銀以外のIIB族イオンと、ランタニドのイオン、およびこれらの混合 50

物からなる群から選択される。

【請求項8】 請求項1に記載の方法であって、前記第三の吸着剤の層はカルシウム低シリコンXゼオライトであり、そのゼオライト相のSi/Al元素比率が0.95~1.05の範囲であり、そのカチオン組成物は約95%~約100%のカルシウムイオンと約5%~約0%のカチオンを含み、前記カチオンは、IA族イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、金以外のIB族イオンと、水銀以外のIIB族イオンと、ランタニドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択される。

【請求項9】 請求項1、6、7、または8に記載の方法であって、前記IA族イオンはリチウム、ナトリウム、およびカリウムからなる群から選択される。

【請求項10】 請求項1に記載の方法であって、前記ガス流れは空気であり、前記窒素酸化物はN2Oである。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、新規な温度変動吸着方法(TSA)であって空気から酸化二窒素(N2O)および炭化水素類のような微量不純物を除去するための方法、およびこの方法のための吸着利組成物に関する。特に本発明は、空気から酸素と窒素を深冷分離する前に予備精製装置において用いるためのTSAプロセスに関する。

#### [0002]

【従来の技術】空気から酸素と窒素を深冷分離する前 に、熱交換装置内での固体の形成とそれによって生じる 高い圧力と安全性についての問題を回避するために、様 々な微量不純物が除去されなければならない。除去され なければならない最も顕著な微量の空気中不純物には、 二酸化炭素(CO2)と水分(H2O)がある。多くの文 献が、空気から酸素と窒素を深冷分離する前に予備精製 装置において空気からこれらのタイプの不純物を除去す るための圧力変動吸着(PSA)とTSAを使用するこ とを開示する。例えば、ドイツ特許出願045,451 号、米国特許4,711,645号、米国特許4,249, 915号、英国特許1,586,961号、およびEPO 特許出願0,449,576号を参照されたい。さらに、 最近発行されたEPO特許出願0,862,938号は、 空気分離装置(ASU)において深冷処理する前に、窒 素酸化物に加えて二酸化炭素と水分をガスから除去する ためのPSAプロセスを開示する。最後に、最近発行さ れたEPO特許出願0,930,089号は、様々なゼオ ライト吸着剤を用いて空気からCO2を除去するための TSAプロセスを開示する。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】空気が深冷空気分離プラントに入る前に空気から窒素酸化物を除去することの 重要性は、最近認識されるようになったばかりである。

2

N2 Oの除去は、大気中でのその濃度の増大の故に、特 に重要である。N2 Oは温室ガスであり、大気中でのN2 〇の濃度(最近は約0.3ppm) は着実に増大しつつある (年間約0.2~0.3%) ことは周知である。この増大 は主として、人間の活動と様々な化学処理からの排出物 によって生じる。深冷空気分離装置中での過剰なN2O は、熱交換器での管の詰まりと生成物の汚染を招くだろ う。N2Oは空気中で非常に安定であり、大気中でのそ の寿命は約150年であるという事実によって、空気予 備精製装置中でのN2Oの除去が現在も将来も非常に重 要なものになっている。将来においてN2Oの除去は水 分とCO2の除去と同じ程度に重要になると予想され る。空気中でのN2Oの濃度がさらに増大すれば、予備 精製装置 (PPU) の現在の体系は不適切なものになる だろう。というのは、現行のPPUプロセスによってN 2 Oを容易に除去することはできないからである。従っ て、水分とCO2のみならず微量の窒素酸化物、特に深 冷分離装置に送られる空気中に存在するN2 Oを除去す るために、PPU装置において用いるのに適した採用可 能な吸着方法を開発する必要性が明らかに存在する。さ 20 らに、PPUプロセスにおける空気から、炭化水素類、 例えば低分子量炭化水素ガス、メタン、エタン、プロパ ン、n-ブタン、Iso-ブタン、および不飽和種、例えばア セチレン、エチレン、プロピレン、n-ブチレン異性体、 iso-ブチレン異性体、を除去するためには大きな注意を 払うべきである。また、炭化水素類と閉塞成分(例えば N2OとCO2)の両者を空気予備精製プロセスにおいて 同時に除去することも重要である。閉塞成分の堆積物 は、炭化水素類が集まってこれらの堆積物中に濃縮する 機会を生じさせるかもしれない。本発明はそのようなこ との解決を対象とし、特に、同時に行われて効果の高い 空気の予備精製を目的とする。

【0004】本発明の第一の目的は、空気予備精製装置において用いるための新規な温度変動吸着方法を提供することである。本発明の別の目的は、窒素酸化物からなる微量不純物、特に酸化二窒素を空気から除去する新規な温度変動吸着方法を提供することである。

【0005】本発明のさらなる目的は、空気から酸素と 窒素を分離するための深冷蒸留装置内に空気が入る前 に、空気から微量の炭化水素類を除去する新規な温度変 動吸着方法を提供することである。

【0006】本発明のさらなる目的と利点は、一部は以下の説明の最後に示され、一部は以下の説明によって自明であるか、あるいは本発明を実施することによって知ることができるだろう。本発明の目的と利点は、特に特許財水の範囲に示される方法と組み合わせによって理解され、そして違成されるかもしれない。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、そしてここで具体化され説明された本発明の目的 50

に従って、本発明のガス分離方法は、水分、二酸化炭 素、酸化二窒素、および炭化水素類からなる不純物を含 有するガス流れを温度変動吸着装置内に通し、このとき このガス流れを、ガス流れから水分を除去し得る第一の 吸着剤を通過させ、次いでガス流れを、ゼオライト相の Si/Al元素比率が約0.9~1.3の範囲であるナト リウムXタイプのゼオライトを含む第二の吸着剤を通過 させて、それによってガス流れからCO2不純物が除去 され、次いでガス流れを、Xタイプのゼオライトを含む 第三の吸着剤を通過させ、ここでこのXタイプのゼオラ イトは、ゼオライト相のSi/Al元素比率が約0.9~ 1.3の範囲であり、その交換可能なカチオンは当量基 準で約0%~約100%のカルシウムイオンと約100 %~約0%のその他のイオンを含み、前記その他のイオ ンは、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなIA族 イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、金以外の IB族イオンと、水銀以外のIIB族イオンと、ランタニ ドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択 され、それによってガス流れから酸化二窒素と炭化水素 類の不純物が除去される。

【0008】本発明の好ましい態様において、TSAプロセスは、ガス流れが深冷空気分離プロセスに供される前に、空気予備精製装置内で行われる。本発明のさらに好ましい態様において、第一の吸着剤の層は活性アルミナである。

【0009】本発明のさらに好ましい態様において、第二の吸着剤の層はナトリウム低シリコンXゼオライト (NaLSXゼオライト)であり、ここでゼオライト相のSi/Al元素比率は約0.9~1.15の範囲である。

【0010】本発明のさらに好ましい態様において、第三の吸着剤の層はLSXゼオライトであり、ここでゼオライト相のSi/Al元素比率が0.9~1.15の範囲であり、その交換可能なカチオンは当最基準で約60%~約100%のカルシウムイオンと約40%~約0%のその他のイオンを含み、前記その他のイオンは、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなIA族イオンと、カルシウム以外のIA族イオンと、金以外のIB族イオンと、水銀以外のIB族イオンと、ランタニドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択される。

【0011】本発明の最も好ましい態様において、第二の吸着剤の層と第三の吸着剤の層の両者は、それぞれナトリウムカチオン交換型のLSXタイプゼオライトを含み、ここでゼオライト相のSi/Al元素比率が0.95~1.05の範囲であり、第三の吸着剤のカチオン組成物は、約95%~約100%のカルシウムイオンと、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなIA族イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、金以外のIB族イオンと、水銀以外のIIB族イオンと、ランタニドのイオ

ン、およびこれらの混合物からなる群から選択される約 5%~約0%のカチオンを含む。

【0012】本発明のゼオライト吸着剤は二次粒子とし ても知られる成形された粒子の形で用いられる、と判断 される。これらの二次粒子は、一連の方法によって、例 えばビーズ、押出し物などの様々な幾何学的形態に成形 することができる。ビーズ成形、押出し成形、およびそ の他の成形方法においては、成形工程の前に、ゼオライ トの結晶相に添加される結合剤としての無機材料を用い る。これらの結合剤は粒子に必要な機械的強度を付与 し、また有効な収着特性のために必要な巨視的空孔系を 粒子の内部に生成させる。結合剤の含有量は、用いられ る結合剤材料のタイプに依存して広範囲に変化し、すな わちそれは最終製品の約5~25wt.%である。結合剤 の化学組成は、本発明においてはSi/Al元素比率に 関連しては考慮されていない。この特別な理由のため、 「ゼオライト相のSi/Al元素比率」という表現が終 始用いられている。本発明の吸着材料に関する限り、結 合剤のタイプと成形方法は周知の技術を意味し、本発明 の一部分を示すものではない。

【0013】典型的に、再生は本プロセスの吸着温度よりも十分に高い温度で行われる。典型的な再生温度は50~約300℃の範囲であり、好ましくは100~約250℃の範囲である。

【0014】本発明の新規なTSA方法は、窒素酸化 物、特に空気からの酸化二窒素 N2 Oの除去のために安 定なだけでなく、炭化水素類の除去のためにも安定なも のとして特定されるゼオライト吸着材料の種類の使用を 対象としている。この目的のため、新規な吸着剤の種類 は、Xタイプのゼオライトであって、ゼオライト相のS i/A I 元素比率が約0.9~1.3の範囲であり、その 交換可能なカチオンは当量基準で約0%~約100%の カルシウムイオンと約100%~約0%のその他のイオ ンを含み、前記その他のイオンは、リチウム、ナトリウ ム、カリウムのようなIA族イオンと、カルシウム以外 のNA族イオンと、金以外のIB族イオンと、水銀以外 のNB族イオンと、ランタニドのイオン、およびこれら の混合物からなる群から選択され、好ましくは、前記元 チオン組成物は、約60%~約100%のカルシウムイ オンと、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなIA 族イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、金以外 のIB族イオンと、水銀以外のIIB族イオンと、ランタ ニドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選 択される約40%~約0%のカチオンを含み、特に好ま しくは、前記元素比率が0.95~1.05の範囲であ り、カチオン組成物は、約95%~約100%のカルシ ウムイオンと、リチウム、ナトリウム、カリウムのよう なIA族イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、 金以外のIB族イオンと、水銀以外のIIB族イオンと、

ランタニドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択される約5%~約0%のカチオンを含む。Si/Al元素比率が0.9~1.15の範囲の材料、および上述のカチオン組成物は、本明細審中で、カルシウム低シリコンXタイプゼオライト(CaLSXタイプゼオライト)と称される。

【0015】本発明の利点は、その相対的単純さにある。CaLSXタイプゼオライトを含む第三の吸着剤の層を使用することによって、温度変動吸着PPU装置を、ガス流れが深冷空気分離装置に入る前にこのガス流れから水分と二酸化炭素を除去するだけでなく、空気流れ中に存在する望ましくない窒素酸化物、特に酸化二窒素、さらには飽和および不飽和炭化水素ガスをも除去する装置に容易に変換することができる、ということが見いだされた。これは、実質的に水分、二酸化炭素、さらには窒素酸化物と炭化水素類のような微量不純物のない深冷蒸留装置に入る空気流れをもたらす。深冷空気分離装置に入るこの高度に精製された空気流れは、非常に安全なプラントをもたらし、そしてこの空気分離装置が従来達成されたよりも高い純度を有する生成物を供給することを可能にする。

【0016】本発明のSi/AI比率の範囲とカチオン組成にあるCaXタイプゼオライトはまた、多層の圧力変動吸着PPUシステムおよび/または複合温度変動/圧力変動吸着システムにおいて空気からN2Oや飽和および不飽和炭化水素ガスを除去する場合のような、微量除去にも用いることができる、と考えられる。

[0017]

【発明の実施の形態】本発明を以下で詳細に説明する。 図1は、N2O/NaLSX系の上にあるN2O/CaLS X系についての収着容量比対圧力を示すグラフ(曲線 1)、およびCO2/NaLSX系の上にあるN2O/Ca LSX系についての収着容量比対圧力を示すグラフ(曲線2)である(実施例2)。

【0018】図2は、実施例3に記載するCaLSXタイプゼオライト吸着剤を充填した28インチ(11cm)の床についての二種の不純物 $C_2H_4$ と $N_2$ Oの保持された割合(%)対時間を示すグラフである。

【0019】本発明は、空気から窒素と酸素を深冷蒸留によって分離する前に温度等呼吸着 (TSA) によって大気空気を精製するために用いるのに適した新規な方法および吸着剤の配置を対象とする。

【0020】典型的に、深冷空気分離装置への供給物は、H2O、水分、CO2、さらにN2O、アセチレン、プロパン、その他の炭化水素類を含む微量不純物を含有する大気空気からなる。この供給物は通常、H2OとCO2を除去するためにTSA予備精製装置(PPU)に通される。空気からH2OとCO2を除去するのに適した現行のTSA-PPUの構成は、様々な窒素酸化物および/または炭化水素類のような微量不純物を除去するの

7

には適していない。本発明の方法は、TSA-PPUにおいて用いるための新規な吸着剤の配置を対象とし、これは、N2とO2を分離するために空気の供給物をASUに入れる前に、この空気の供給物からH2OとCO2を除去するだけでなく、実質的に全ての窒素酸化物、特にN2O、および炭化水素類、特にC2H4をも除去する。

【0021】本発明の方法は、TSAプロセスにおいて ガス流れから水分、二酸化炭素、窒素酸化物、および炭 化水素類を除去することからなり、このガス流れを、

(1) ガス流れから水分を除去し得る第一の吸着剤(例 えば活性アルミナ)の層を通過させ、次いで(2)ガス 流れを、Xゼオライト(例えばゼオライト13X)を含 む第二の吸着剤の層を通過させて、それによってガス流 れからCO2が除去され、そして最後に(3)ガス流れ を、Xゼオライトを含む第三の吸着剤の固を通過させ、 ここでこのゼオライト相のSi/A1元素比率が0.9~ 1.3の範囲であり、その交換可能なカチオンは当量基 準で約0%~約100%のカルシウムイオンと約100 %~約0%のその他のイオンを含み、前記その他のイオ ンは、リチウム、ナトリウム、カリウムのような IA族 20 イオンと、カルシウム以外のIIA族イオンと、金以外の IB族イオンと、水銀以外のIB族イオンと、ランタニ ドのイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択 され、それによってガス流れから窒素酸化物と炭化水素 類が除去される。

【0022】本発明の好ましい態様において、除去される窒素酸化物の不純物は酸化二窒素 $N_2$ Oである。本発明の別の好ましい態様において、第二の吸着剤の層として選択されるXゼオライトはNaXゼオライトであって、そしてゼオライト相のSi/Al元素比率が $0.9\sim 301.3の範囲、好ましくは<math>0.9\sim1.15$ の範囲、そして特に $0.95\sim1.05$ の範囲のものである。

【0023】本発明のさらに好ましい態様において、第三の吸着剤の層として選択される X タイプゼオライトは、ゼオライト相の Si/Al 元素比率が 0.9~1.1 5の範囲のものであり、そのカチオン組成物は、約60%~約100%のカルシウムカチオンと、リチウム、ナトリウム、カリウムのような I A 族カチオンと、カルシウム以外の II A 族カチオンと、金以外の I B 族カチオンと、水銀以外の II B 族カチオンと、ランクニドのカチオンと、およびこれもの混合物からなる群から返訳されるが40%~約0%のカチオンを含み、特に好ましくは、前

$$C O_2 = \sim 4 \ 0 \ 0$$
 ppm  
 $C H_4 = 2 \ 2 \ 2$  ppm  
 $N_2 O = 0 \ 3 \sim 0 \ 3 \ 5$  ppm  
 $C_2 H_2 = 0 \ 4 \ 0 \sim 0 \ 4 \ 8$  ppm

 記元素比率が 0.95~1.05の範囲であり、カチオン 組成物は、約95%~約100%のカルシウムイオン と、リチウム、ナトリウム、カリウムのような I A族イ オンと、カルシウム以外のII A族イオンと、金以外の I B族イオンと、水銀以外のII B族イオンと、ランタニド のイオン、およびこれらの混合物からなる群から選択さ れる約5%~約0%のカチオンを含む。

【0024】本発明のさらに別の好ましい態様において、ガス流れは空気である。別の好ましい態様において、本発明のTSAプロセスは深冷空気分離装置の上流に接続された空気PPUにおいて行われる。

【0025】本発明のTSAプロセスの典型的な操作に おいて、水分、CO2、そして窒素酸化物(例えばN 2O、NOなど) および炭化水素類 (例えばアセチレ ン、プロパンなど)からなる微量不純物を含有する空気 は、吸着剤材料からなる三つの分離した層を収容したP PUの中に通される。空気の流れに接触する第一の層 は、空気から実質的に全ての水分を除去する吸着剤から なる。典型的に、この第一の吸着剤は活性アルミナから なるであろうが、その他の公知の水吸着剤シーブ材料 (例えばゼオライトNaX)を用いてもよい。次いで、 実質的に水分のない空気は、空気の流れから実質的に全 てのCOzを除去し得る第二の吸着剤の層に通される。 この第二の吸着剤の層はゼオライトX材料、特にNaX タイプゼオライトからなり、そのゼオライト相のSi/ A1元素比率は0.9~1.3の範囲である。最後に、実 質的にH2OとCO2のない空気の流れは、CaXタイプ ゼオライトからなる第三の吸着剤の層であってそのゼオ ライト相のSi/Al元素比率が0.9~1.3の範囲で ある層を通過し、それによって空気から実質的に全ての 窒素酸化物と炭化水素の不純物が除去される。次いで、 TSA-PPUを出る得られた空気流れは、酸素と窒素 を分離するための深冷空気分離装置内に直接供給される だろう。

[0026]

【実施例】実施例1(比較実施例)

水分で飽和していて下記の微量不純物を含有する供給空 気流れが、1.3フィート (39.6 cm) の活性アルミナ を充填した床とNa Xタイプゼオライトからなる2フィ ート (61 cm) の層に、71 psigの圧力と61 "Fの温 度において通された。

> 純物が深冷プラント内に全部入ることを意味し、これは 危険な操作を招くだろう。

。 【0027】<u>実施例2</u>

CO2/NaLSX、N2O/NaLSX、およびN2O/C aLSXの各系(全てのビーズが12wt. %の結合剤を 伴う) についての収着等温式 (温度T=298.15 °F)が、濃度依存性のものとして、死容積が最少のと きの等量収着法によって直接測定される収着等量式から 評価された。その原理は、文献、D. ShenおよびM. Bulo w著、Microporous and Mesoporous Materials, 22 (199 8) 237-249に記載されている。 CaLSX材料のSi/ A1元素比率は1.05であり、そのカルシウムカチオ ン交換値は約99%であった。これらの等温式は、本実 施例についての図1に半対数スケールで示されている。 半対数スケールは三つの系についての収着挙動の相違を より明確に示すために選択され、これは特に低圧等温領 域に示されている。これらの領域における比収着挙動は PPUプロセスにおける微量除去に原因がある。図1 は、0.5トル未満の収着平衡ガス圧力において、N2O に対するCaLSXの収着容量はCO2に対するNaL SXの収着容量よりもかなり大きいことを教示する。N 2O/CaLSX系における好ましい収着強度は、他の二 つの系の特徴と比較して、非常に広い温度領域、特に0 ~100℃の領域内で耐えられる。このことが、CaL SXゼオライトを、ASUの前で空気から数ppmのN2O を除去するための好ましいN2O選択性収着剤にしてい る。

# 【0028】 実施例3

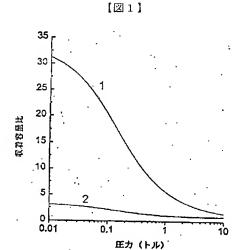
水分で飽和していて上述の微量不純物を含有する供給空 気流れが、CECA (フランス) からSiliporite C586 として入手できるCaLSXタイプゼオライト吸着剤(ビーズのサイズ:1.6~2.5 mm)を28インチ(71 cm)充填した床に、71 psi gの圧力および61°Fの温度において通された。吸着剤の床からCO2が漏出する前に、下記の微量不純物が連続して完全に漏出した:CH4、C2H6、およびC3H8。最も注目すべきことは、CO2が漏出する前にN2OとC2H4のいずれもがカラムから漏出しないことである。TSA-PPU床の構成はCO2の漏出を前提としているので、このことは、これらの不純物のいずれも深冷プラントに入らず、プラントの安全な操作がもたらされる、ということを意味している。

【0029】本発明を上述の特定の態様に関連させて説明したが、当業者にとっては多くの改変した態様を実施できることが以上の説明から明らかである。従って、特許請求の範囲に包含されるそのような改変の全てが本発明に含まれることが意図されている。

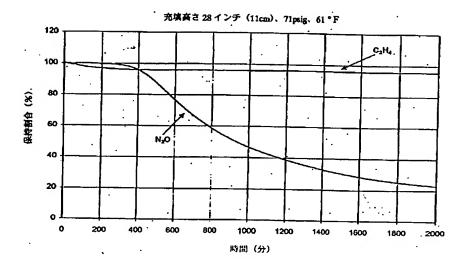
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 N2 O/N a L S X 系の上にある N2 O/C a L S X 系についての収着容量比対圧力を示すグラフ (曲線 1)、および C O2/N a L S X 系の上にある N2 O/C a L S X 系についての収着容量比対圧力を示すグラフ (曲線 2) である。

【図2】 実施例3に記載するCaLSXクイプゼオライト吸着剤を充填した床についての二種の不純物C2H4とN2Oの保持された割合(%)対時間を示すグラフである



【図2】



#### フロントページの続き

- (72)発明者 ドンミン・シェン アメリカ合衆国ニュージャージー州07922、 バークレー・ハイツ、スナイダー・アベニ ュー 38
- (72) 発明者 マルティーン・ビューロウ アメリカ合衆国ニュージャージー州07920, バスキング・リッジ,ジェイムスタウン・ ロード 54
- (72)発明者 サドハカー・アール・ジェイル アメリカ合衆国ニュージャージー州07076, スコッチ・プレインズ,スプルース・マイ ル・レーン
- (72)発明者 ラビ・クマール アメリカ合衆国ペンシルバニア州18103、 アレンタウン、ノース・ツリーライン・ドライブ 991
- (72) 発明者 マドフスドハン・フッガハッリ アメリカ合衆国ニュージャージー州08873, サマーセット, チェシャー・コート 423